

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304256

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int. Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 06-098499

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.05.1994

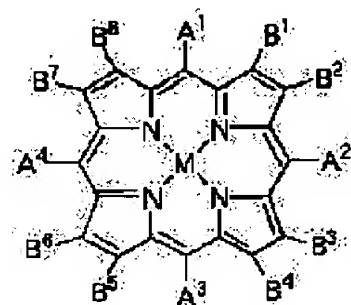
(72)Inventor : MATSUZAWA YOKO  
ICHIMURA KUNIHIRO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING APPARATUS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable optical recording of high sensitivity within a blue light region by forming the recording layer formed on a transparent substrate and enabling the optical recording and reproduction of data from a specific porphyrine derivative and a polymer having a molecular structure having orientation capacity with respect to the porphyrine derivative in its side chain.

CONSTITUTION: An optical recording medium performing the recording and reproduction of data by the irradiation with laser beam is obtained by forming a recording layer enabling the optical recording and reproduction of data on a transparent substrate. This recording layer is formed from a porphyrine derivative represented by formula [wherein A1-A4 and B1-B8 are hydrogen, a phenyl group, an alkyl group or a cyclic hydrocarbon group, Bn-Bn+1 (n: 1,3,5,7) may be bonded in a cyclic form by C4H4 and M is two or four protons or one metal atom] and a polymer having a molecular structure having orientation capacity in its side chain. In this optical recording layer optical recording high in sensitivity within a blue light region is enabled by utilizing a large absorbing member.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304256

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D 9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-98499

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 松澤 洋子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 市村 國宏

神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘2丁目23番16号

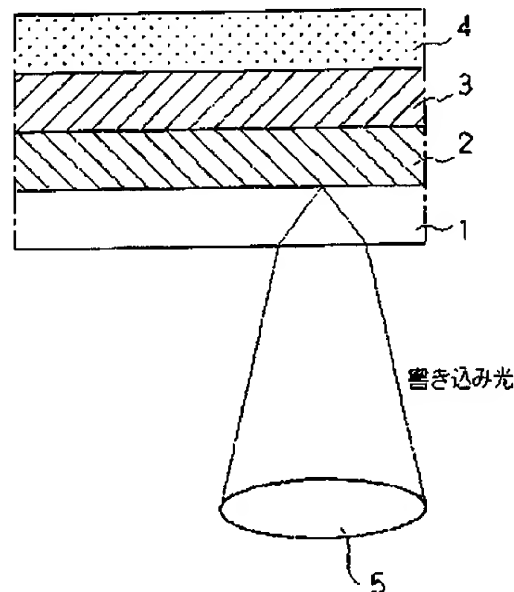
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及び光記録再生装置

(57) 【要約】

【構成】 透明基板 1 上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層 2 が形成されてなる光記録媒体において、記録層をポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子により構成する。

【効果】 上記光記録媒体は、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ビットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができ、しかもスピンコート法による記録層の成膜が可能である。したがって、信頼性の高い高密度記録が可能であるとともに光記録媒体の生産性の向上の大きく貢献できる。



(2)

特開平7-304256

1

2

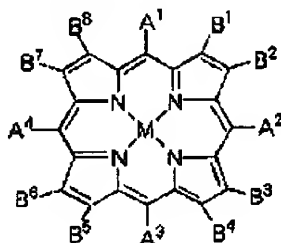
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、

上記記録層は、化1で示されるポルフィリン誘導体と、\*

\* 前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなることを特徴とする光記録媒体。

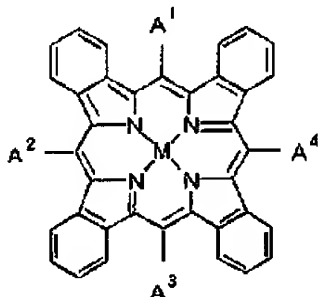
【化1】



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>~B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、7β-メチル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>~B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【請求項2】 ポルフィリン化合物が化2で示されるテトラベンゾポルフィンであることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【化2】



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。  
Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を示す。)

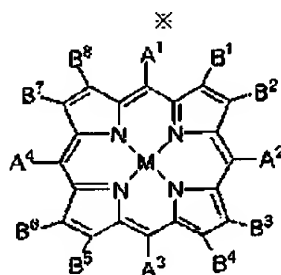
\* 【請求項3】 テトラベンゾポルフィンが亜鉛錯体であることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

20 【請求項4】 400~500nmの記録波長で記録が行われることを特徴とする請求項1~請求項3いずれか記載の光記録媒体。

【請求項5】 レーザ光源、レンズ、光検出器よりなる光学ピックアップ装置と、該光学ピックアップ装置のレンズと対向して配置される光記録媒体より構成される光記録再生装置において、  
上記レーザ光源のレーザ波長が、400~500nmであり、

上記光記録媒体が、透明基板上に、化3で示されるポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる記録層が形成されてなるものであることを特徴とする光記録再生装置。

【化3】



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>~B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、7β-メチル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>~B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【発明の詳細な説明】

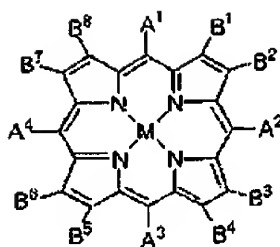
50 【0001】

(4)

特開平7-304256

5

6



(ただし、式中 $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$ は水素、フェニル基、7β-ヒドロキシ、シロリン等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n: 1, 3, 5, 7$ ) が $C_4H_4$ で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【0018】本発明が適用される光記録媒体は、例えば図1に示した様な構造を有するものである。すなわち、基板1上に記録層2及び反射層3を順次成膜し、さらにその上に保護層4を形成してなるものである。この光記録媒体では、記録層2にレーザ光5を照射したときに発生する熱によってビットを形成する、ヒートモード方式によって記録が行われる。

【0019】本発明では、このような光記録媒体の記録層を、ポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子によって構成する。

【0020】ポルフィリン誘導体は、上記化4の構造式で表されるものであり、波長400～500nmの青色光領域に、ソーレー帯と称される強く鋭い吸収帯を有している。

【0021】ポルフィリン誘導体を含有する光記録層では、この大きな吸収帯を利用することで青色光領域での高密度な光記録が可能である。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ビットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生することができる。したがって、信頼性の高い高密度記録がなされる。

【0022】本発明では、光記録層を、このようなポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子によって構成することとする。これはスピコート法による記録層の形成を可能ならしめるためである。

【0023】すなわち、ポルフィリン誘導体は、その構造の対称性から結晶化しやすくそれだけでは溶剤に溶け難い。

【0024】このポルフィリン誘導体を、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子とともに溶剤（沸点のある程度低い有機溶媒）に溶解させると、ポルフィリン誘導体が結晶化することなく良好な溶解性で溶解する。そ

いて、このように調製された色素溶液を基板にスピコートすると、ポルフィリン同士のスタックのない分散性に優れた記録層が形成される。

【0025】また、さらに上記記録層では、ポルフィリン誘導体の中心金属に各々の高分子の側鎖が配位しており、これによってソーレー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。したがって、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能になる。

【0026】すなわち、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位子が配位すると、紫外-可視吸収スペクトルに変化が現れることは良く知られたことである。その変化は、特に上述のソーレー帯に顕著に現れ、ソーレー帯が若干長波長側にシフトし、ソーレー帯の分子吸収係数が増加する。

【0027】したがって、ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子からなる記録層では、このようなポルフィリン金属錯体の配位子が配位することによるソーレー帯の長波長シフトと分子吸収係数の増大を利用することによって、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能であり、レーザ光波長の選択の自由度が広がりといった副次的効果が得られる。

【0028】なお、ポルフィリン誘導体としては、ポルフィリン骨格を有するものなら何れでも良い。例えば、化4の $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n: 1, 3, 5, 7$ ) がC、H、で環状に結合した、化5で示されるポルフィリン誘導体、特に化6で示されるテトラベンゾポルフィオンが好ましい。中でもテトラベンゾポルフィオン亜鉛錯体が好適である。

【0029】

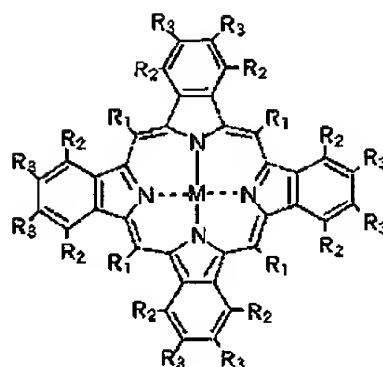
【化5】

(5)

特開平7-304256

7

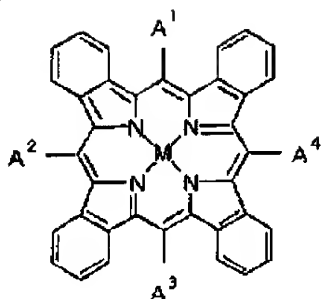
8



(但し、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、アリル基、アリル基等を示し、  
R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>またはホトリニル、トリル、7t-ニル  
等の置換アリル基、アリル基、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CN等  
を示し、  
R<sub>3</sub>はH、CH<sub>3</sub>、ホゲン、置換アリル基、アリル基、  
NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CN等を示す。  
MはMn、Co、Fe、Ni、Cu、Zn等の2価の  
酸化状態を持つ遷移金属である。)

【0030】

【化6】



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。  
Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個  
の金属原子を表す。)

【0031】また、高分子としては、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位できる側鎖を有するもの、たとえばイミダゾール誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、フェノール誘導体を側鎖に有する高分子のうち、ポルフィリン誘導体との相溶性を考慮して選択することが望ましい。

【0032】上記ポルフィリン誘導体と高分子の組成比は、高分子を構成するモノマーが、ポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比で存在するように設定することが好ましい。この組成比で、ポルフィリン誘導体と高分子を混合することにより、ポルフィリンをスタックさせることなく記録層中に良好に分散できる。なお、さらに最適な組成比は、用いる高分子とポルフィリン誘導体の種類によって多少値が異なる。高分子としてポリビ

20 ニルピリジンをを用いる場合には、ビニルピリジンモノマーがポルフィリン誘導体に対して67倍以上のモル比で存在するように組成比を設定することが好ましい。

【0033】また、上記配位能を持つモノマーの高分子全体に対する比率は、モル比で50%以上であることが望ましい。配位能を持つモノマーをこの範囲で含有する高分子は、配位子としてポルフィリンと良好に相互作用し、ソーレー帯を長波長シフトさせ分子吸光係数を増大させる。

【0034】なお、このような記録層には、ポルフィリン誘導体、高分子の他に、耐光性向上の目的でヒンダードアミン類、ニッケル錯体等を30重量部以内の量、好ましくは0.1~10重量部添加しても良い。

【0035】以上のような記録層が形成される透明基板は、通常の光記録媒体に用いられているものが使用可能であり、例えば、ガラス、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等が挙げられる。

【0036】反射層も、通常の光記録媒体において用いられているものが使用可能であり、例えば、アルミニウムの蒸着膜、金の蒸着膜などが挙げられる。

【0037】また、本発明の光記録媒体には、走行特性、耐光性、耐薬品性、耐磨耗性の向上のために、潤滑層および保護層を設けても構わない。例えば、保護層としては、紫外線硬化樹脂（例えば、商品名SD17、大日本インキ化学社製）をスピンコートし、紫外線照射によって硬化することによって得られる紫外線硬化膜が適当である。

【0038】このような光記録媒体への記録再生は、図2に示すような光学ピックアップ装置によって行われる。

9

【0039】すなわち、この光学ピックアップ装置は、レーザ光源11、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14、1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16、光検出器17よりなり、記録再生が行われる光ディスク18は上記対物レンズ14と対向して配置される。

【0040】この光学ピックアップ装置での記録は、レーザ光源11から発散されたレーザ光しを、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14を通して円形に集光し、対物レンズ13と対向して配置された光ディスク18に照射することで行う。円形に集光されたレーザ光が照射された光ディスク18は、記録層に含有される色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってビットが形成される。

【0041】また、再生は、同様にして円形に集光したレーザ光を光ディスク18に照射し、この光ディスク18から反射した反射光を1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16によって光検出器17に導き、この光検出器17でその光量変化を検出することで行う。光ディスク18の反射率は、ビットが形成された部分と形成されていない部分とで異なるので、反射光量の変化によってビットの有無が検出できることになる。

【0042】

【作用】ボルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなる記録層は、ボルフィリン誘導体が400～500nmの青色光領域に強く鋭い吸収帯を有していることから、この青色光領域で高感度な光記録がなされる。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ビットの破壊なしで高い変調度の信号再生がなされる。

【0043】また、ボルフィリン誘導体は、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子とともに溶剤に溶解させると、結晶化することなく良好な溶解性で溶解する。したがって、上記記録層は、大掛かりな装置が必要な真空蒸着法によらずともスピンコート法によって形成し得る。

【0044】さらに上記記録層では、ボルフィリン誘導体の中心金属に各々の高分子の側鎖が配位しており、これによってソーレー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。したがって、ボルフィリン単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能である。

【0045】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

(6)

特開平7-304256

10

【0046】本実施例で用いた透明基板及び記録層材料、反射層材料を以下に示す。これら材料を用いて光記録媒体を作製した。

【0047】基板：スライド硝子（松浪硝子社製、但し、ディスボーズ液、炭酸、ミリボア水の順で洗浄済み）

記録層材料：

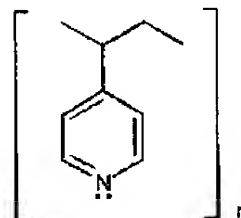
ボルフィリン誘導体：テトラフェニルテトラベンゾボルフィン亜鉛錯体（ $2n$  [TPTBT]；分子量877）

10 高分子：ポリ-4-ビニルピリジン（P-4-Vip y；POLYSCIENCES社製、ビニルピリジンモノマー分子量105）

ポリ-4-ビニルピリジンの構造を化7に示す。

【0048】

【化7】



【0049】反射層材料：Au

【0050】まず、ボルフィリン誘導体と高分子を、表1に示す重量比でクロロホルムに溶解して色素溶液を調製した。

【0051】この色素溶液を、スピンナー（MIKASA社製）を用いて回転数1000rpmで基板上にスピンコートした。そして、この色素溶液が塗布された基板を、温度60度の真空オーブン中に一昼夜放置することで溶媒を完全に除去し、記録層を形成した。

【0052】そして、この記録層上に金を蒸着することで反射層を形成し、光記録媒体（サンプルディスク1～サンプルディスク7）を作製した。

【0053】このようにして作製されたサンプルディスク1～サンプルディスク7について、紫外-可視吸収スペクトルを観測した。そして、最大吸収波長 $\lambda_{max}$ 及び $\lambda_{max}$ での半値幅を測定し、テトラフェニルテトラベンゾボルフィン亜鉛錯体の分散状態及び高分子の側鎖の配位による最大吸収波長 $\lambda_{max}$ のシフトの程度を評価した。

【0054】各サンプルディスクの最大吸収波長 $\lambda_{max}$ を色素溶液の組成と併せて表1に示す。

【0055】

【表1】





13

んど吸収を有していない。したがって、波長488nmのレーザ光では書き込みは不可能である。

【0067】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように本発明の光記録媒体は、透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層がポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなるので、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ビットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができ、しかもスピンコート法による記録層の成膜が可能で、さらにポルフィリン誘導体単独ではほとんど吸収を持たない波長における書き込みが可能である。したがって、信頼性の高い高密度記録が可能であるとともに光記録媒体の生産性の向上に大きく貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した光記録媒体の一構成例を示す模式図である。

【図2】光記録媒体に対して記録再生を行うために記録再生装置の一構成例を示す模式図である。

【図3】記録層の高分子組成比と紫外-可視吸収スペク

(8)

特開平7-304256

14

\*トルの最大吸収波長 $\lambda_{max}$ の関係を示す特性図である。

【図4】記録層の高分子組成比と紫外-可視吸収スペクトルの最大吸収波長 $\lambda_{max}$ での半値幅の関係を示す特性図である。

【図5】側鎖に配位能を持つ分子を有しない高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有する光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

【図6】側鎖に配位能を持つ分子を有する高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有する光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

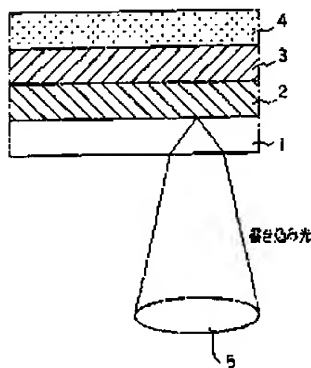
【図7】光記録媒体へのビットの書き込み状況を評価するのに用いた評価システムの構成を示す模式図である。

【図8】記録層に高分子が含有された光記録媒体の書き込み前後の反射スペクトルを併せて示す特性図である。

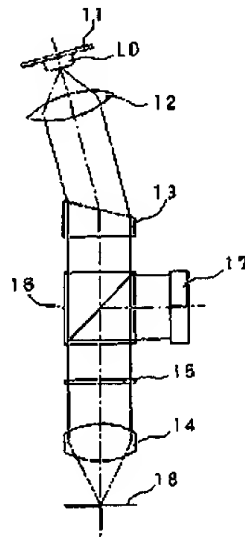
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

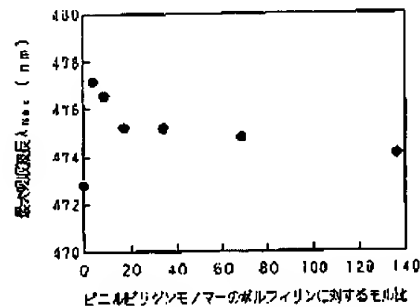
【図1】



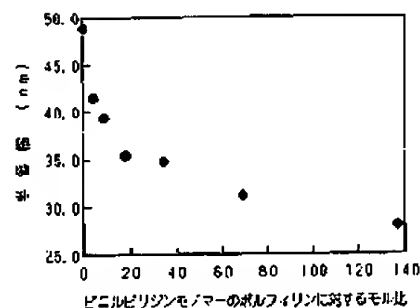
【図2】



【図3】



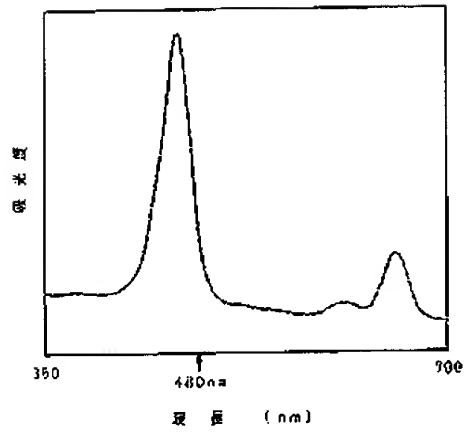
【図4】



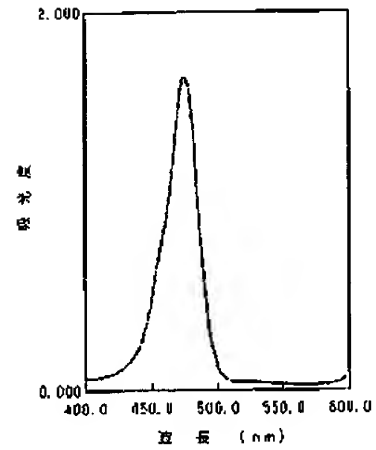
(9)

特開平7-304256

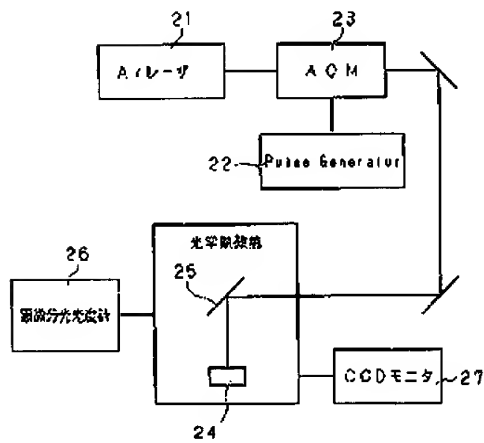
【図5】



【図6】



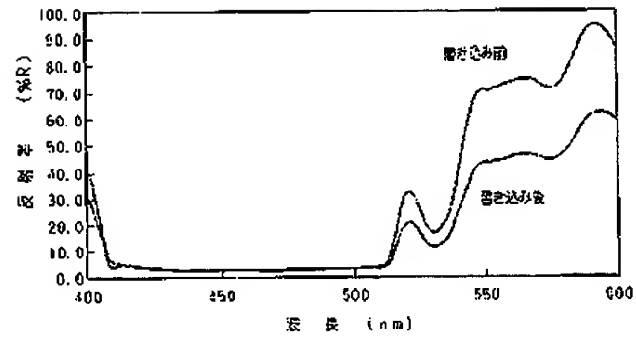
【図7】



(10)

特開平7-304256

【図8】



層形成による反射スペクトルの変化

特開平7-304256

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第2部門第4区分  
【発行日】平成13年9月25日(2001.9.25)

【公開番号】特開平7-304256  
【公開日】平成7年11月21日(1995.11.21)  
【年追号数】公開特許公報7-3043  
【出願番号】特願平6-98499  
【国際特許分類第7版】

B41M 5/26  
G11B 7/24 516

【F I】

B41M 5/26 Y  
G11B 7/24 516

【手続補正音】

【提出日】平成12年12月28日(2000.12.28)

【手続補正1】

【補正対象音類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】なお、ホルフィリン誘導体としては、ホルフィリン骨格を有するものなら何れでも良い。例えば、化4のB<sup>n</sup>〜B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>まで環状に結合した、化5で示されるホルフィリン誘導\*

\*体、特に化6で示されるテトラベンゾボルフィンが好ましい。中でもテトラベンゾボルフィン亜鉛錯体が好適である。

【手続補正2】

【補正対象音類名】明細書

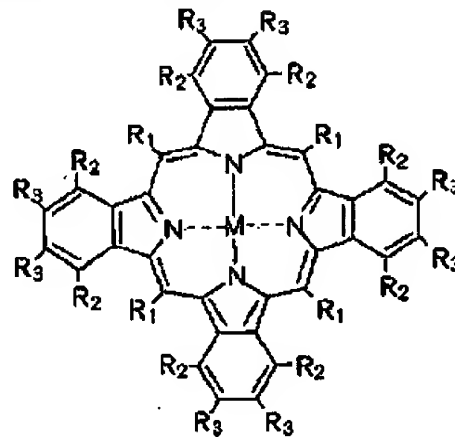
【補正対象項目名】0029




【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【化5】



(但し、R<sub>1</sub>はH、、-OMe、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>等あるいは、アリール基、アリール基等を示し、R<sub>2</sub>はH、-CH<sub>3</sub>、アリール基等を示し、R<sub>3</sub>はH、アリール基、アリール基、ハロゲン、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>等を示す。  
MはZn、Mn、Co、Fe、Ni、Cu、Pd等の2価のとなりうる金属である。)